

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3720883 A1**

21 Aktenzeichen: P 37 20 883.7
22 Anmeldetag: 24. 6. 87
43 Offenlegungstag: 5. 1. 89

51 Int. Cl. 4:

C09J 3/14

// (C09J 3/14,
C08L 33:06,33:02,
31:02)C08K 5:35,
C09J 7/02

71 Anmelder:

Ashland Oil, Inc., Russell, Ky., US

74 Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Vossius, D.,
Dipl.-Chem.; Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Heunemann, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hermann, G., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:

Goel, Anil G., Worthington, Ohio, US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Druckempfindliche Klebstoffe

Gegenstand der Erfindung ist ein druckempfindlicher Klebstoff auf der Basis eines Acrylmischpolymerisates mit seitenständigen Carbonsäure- oder -anhydridgruppen, dessen Härtung durch Umsetzung mit einem bicyclischen Amidacetal als Vernetzungsmittel bewirkt wird. Die vernetzten Harze besitzen ein hohes Maß an verhältnismäßig dauerhafter Kohäsionsfestigkeit.

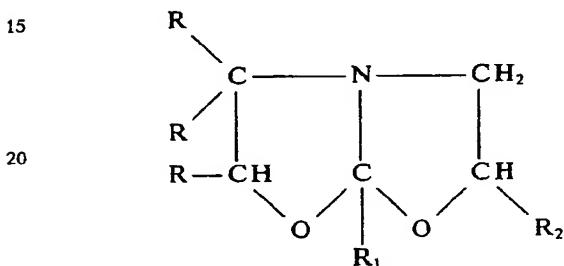
DE 3720883 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Druckempfindlicher Klebstoff, dadurch gekennzeichnet, daß er das Umsetzungprodukt von

5 (1) einem normalerweise klebrigen Mischpolymerisat, das hergestellt wird durch Additionspolymerisation von 100 Gewichtsteilen eines Monomerengemisches, das im wesentlichen besteht aus (a) mindestens 40 Gewichtsteilen eines C_4-C_{18} -Alkylacrylates oder -methacrylates; (b) 0,5 bis 10 Gewichtsteilen eines äthylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Carbonsäure- oder -anhydridgruppe; wobei (c) der Rest gegebenenfalls einen C_3-C_{10} -Vinylester einer Alkancarbonsäure, einen Methyl- oder Äthylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure umfaßt, mit
10 (2) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Mischpolymerisat (1), eines bicyclischen Amidacetals der Formel



25 in der R ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet, R_1 ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest, oder im Fall eines bis-bicyclischen Amidacetals einen Alkylen- oder Arylenrest darstellt, und R_2 ein Wasserstoffatom, ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Alkoxyrest oder im Fall eines bis-bicyclischen Amidacetals einen Alkylenrest bedeutet,

30 umfaßt.

2. Druckempfindlicher Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das klebrige Mischpolymerisat durch Additionspolymerisation eines Monomerengemisches hergestellt wurde, das mindestens 60 Gewichtsprozent des C_4-C_{18} -Alkylacrylates oder -methacrylates enthält.

35 3. Druckempfindlicher Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das bicyclische Amidacetal Tetrahydro-(7a-methyl)-oxazolo(2,3-b)-oxazol ist.

4. Druckempfindlicher Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das bicyclische Amidacetal 1,4-(2',2'')-bis-[tetrahydro-(7a-methyl)-oxazolo-(2,3-b)-oxazol]-butan ist.

40 Beschreibung

Die Erfindung betrifft druckempfindliche Klebstoffe, die ein bicyclisches Amidacetal enthalten. Das bicyclische Amidacetal wird als Vernetzungsmittel zur Härtung eines reaktiven Vinyl-Additionspolymerisates bei Raumtemperatur verwendet. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Vernetzungsmittel zur Herstellung von druckempfindlichen Klebefolien aus einem Acryl-Mischpolymerisat.

45 Druckempfindliche Klebstoffharze werden in erheblichem Umfang in Form von filmartigen Beschichtungen auf einer Vielzahl von Superstraten verwendet, um diese an normalerweise nicht klebrige Substrate zu binden. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Herstellung von dekorativen Laminaten, wie Abziehbildern. Im allgemeinen müssen druckempfindliche Harze für diese Verwendungszwecke dauerhafte Klebrigkeit und gleichzeitig einen hohen Grad von Haftfähigkeit besitzen, d. h. sowohl Adhäsions- als Kohäsionsvermögen. Diese Eigenschaften können bei einem Acryl-Polymerisat in hohem Maße durch geeignete Auswahl der monomeren Bestandteile erreicht werden. Solche Polymermassen oder Mischpolymerivate sind deshalb insbesondere zur Herstellung von Produkten hoher Qualität bevorzugt.

50 Die Kohäsionsfestigkeit eines druckempfindlichen Klebstoffharzes stellt eine besonders kritische Eigenschaft dar. Während bestimmte Vinylmonomere immer zu dieser Eigenschaft beitragen, ist das Molekulargewicht des Polymerisates doch in dieser Hinsicht der wesentliche Faktor. Für die Praxis stellt die Anforderung an ein bestimmtes Molekulargewicht aber eine Schwierigkeit dar, insbesondere im Hinblick auf das üblicherweise zum Aufbringen einer Schicht des Klebstoffes auf das Superstrat angewendete Verfahren. Der Grund dafür ist die Notwendigkeit, bei den üblichen Beschichtungsverfahren eine Lösung des Polymerisates in einem organischen Lösungsmittel einzusetzen, die eine handhabbare Viskosität bei annehmbar hohem Feststoffgehalt aufweist. Dieses Erfordernis kann nicht erfüllt werden, wenn das Harz selbst ein ausreichend hohes Molekulargewicht besitzt, um die notwendige Kohäsionsfestigkeit aufzuweisen.

55 Es wurden bereits verschiedene Vorschläge gemacht, mit denen die Notwendigkeit der Anwendung von Harzlösungen mit unpraktisch hoher Viskosität beseitigt werden soll. Der derzeit meist angewendete Vorschlag besteht in der Beschichtung des Superstrates mit einer organischen Lösung eines reaktiven Acryl-Mischpolymerisates mit mäßig hohem Molekulargewicht und einem Vernetzungsmittel dafür. Dafür geeignete Mischpolymerivate weisen statisch verteilte seitenständige Carboxyl-, Hydroxyl-, Amino-, oder Säureanhydridgruppen als mögliche reaktive Stellen auf. Die derzeit bevorzugten Vernetzungsmittel sind Chelate einer Vielzahl von

Metallen, insbesondere Chelate von Titan, wobei die Ligandeneinheit Estergruppen aufweist. In einem System dieser Art reagieren das Metallchelat und das Mischpolymerisat nach und nach miteinander. Dementsprechend wird der Beschichtungsvorgang vor dem Verdampfen des Lösungsmittels nicht ernsthaft behindert.

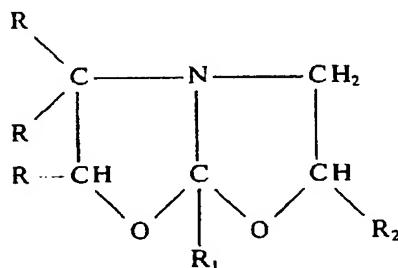
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue druckempfindliche Klebstoffe bereitzustellen, die ein hohes Maß an Kohäsionsfestigkeit aufweisen und die gegen eine Abnahme der Kohäsionsfestigkeit im Verlauf der Alterung beständig sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von druckempfindlichen Klebstoffharzen auf der Basis eines reaktiven Acryl-Mischpolymerisates gelöst. Das reaktive Mischpolymerisat weist eine Vielzahl von seitenständigen Carboxyl- oder Carbonsäureanhydridgruppen auf, beispielsweise Bernsteinsäureanhydridgruppen, die statistisch über das Polymergerüst verteilt sind. Zur Erzeugung des Klebstoffharzes wird das Mischpolymerisat je nach der Art seiner reaktiven Gruppen mit entweder einem mono- oder einem polyfunktionalen bicyclischen Amidacetal kombiniert. Unter Raumtemperaturbedingungen erfolgt eine kontrollierte Aushärtung des Klebstoffs mit Hilfe des bicyclischen Amidacetals, wodurch die im Abstand voneinander vorliegenden Segmente des Mischpolymerisates über dessen Carbonsäuregruppen reaktiv miteinander verbunden werden.

Durch die Vernetzung des Acrylpolymerisates mit dem bicyclischen Amidacetal wird ein Klebstoff mit hoher Kohäsionsfestigkeit erhalten. Der bei der Reaktion ablaufende Vernetzungsmechanismus ist nicht reversibel. Deshalb ist der Klebstoff der Erfindung auch im wesentlichen beständig gegen eine Abnahme seiner Kohäsionsfestigkeit im Verlauf der Zeit.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung einen druckempfindlichen Klebstoff, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er das Umsetzungsprodukt von

(1) einen normalerweise klebrigen Mischpolymerisat, das hergestellt wird durch Additionspolymerisation von 100 Gewichtsteilen eines Monomergemisches, das im wesentlichen besteht aus (a) mindestens 40 Gewichtsteilen eines C_4-C_{18} -Alkylacrylates oder -methacrylates; (b) 0,5 bis 10 Gewichtsteilen eines äthyleinisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einer Carbonsäure- oder -anhydridgruppe; wobei (c) der Rest gegebenenfalls einen C_3-C_{10} -Vinylester einer Alkancarbonsäure, einen Methyl- oder Äthylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure umfaßt,
mit
(2) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Mischpolymerisat (1) eines bicyclischen Amidacetals der Formel



in der R ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet, R_1 ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest, oder im Fall eines bis-bicyclischen Amidacetals einen Alkylen- oder Arylenrest darstellt, und R_2 ein Wasserstoffatom ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Alkoxyrest oder im Fall eines bis-bicyclischen Amidacetals einen Alkylenrest bedeutet,

umfaßt.

Die Formulierung und Herstellung von Acryl-Mischpolymerisaten, die sich zur Verwendung als druckempfindliche Klebstoffe eignen, ist Stand der Technik und soll hier deshalb nur kurz behandelt werden. Überlicherweise werden drei Arten von Monomeren zur Herstellung der Mischpolymerisate verwendet.

Die erste Art von Monomeren sorgt für die innere Plastifizierung des Harzes, indem sie dem Copolymerisat ein großes freies Volumen verleiht. Zu diesem Zweck werden Vinylverbindungen verwendet, die außerdem die Segmentmobilität erhöhen und dadurch die Benetzbarkeit des erhaltenen Polymerisationsprodukts steigern. Klebrigkeit und Hafteigenschaften des Mischpolymerisates gehen somit hauptsächlich auf diese Art von Monomeren zurück. Spezielle Beispiele für diese Monomeren sind die Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit etwa 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 18 und insbesondere 4 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkoxyeinheit (Esterrest). Ein besonderes Beispiel für ein Monomer dieses Typs ist 2-Äthylhexylacrylat. Diese zur Klebrigkeit und zum Haftvermögen beitragenden Monomeren können den Hauptteil der zur Herstellung der Mischpolymerisate verwendeten Monomeren darstellen. In üblichen Klebstoffformulierungen werden mindestens 40, bevorzugt mindestens 60 Gewichtsprozent dieser Monomeren verwendet.

Eine zweite Art von üblicherweise zur Herstellung von Acrylmischpolymerisaten verwendeten Monomeren sorgt für ein wesentliches Maß an Kohäsionsfestigkeit durch Versteifung der Molekülketten. Beispiele für solche Monomere sind die Vinylester von C_3-C_{10} -Alkancarbonsäuren, die Äthyl- und Methylester von Acryl- und Methacrylsäuren sowie Acrylnitril, Styrol und Vinylchlorid. Vinylacetat, die Methyl- und Äthylester der genannten Säuren sowie Kombinationen davon sind innerhalb dieser Gruppe von Monomeren, die gegebenenfalls

einen Bestandteil des Mischpolymerisates darstellt, bevorzugt.

Die dritte Art von Monomeren, die für die Mischpolymerisate erforderlich ist, jedoch in verhältnismäßig geringer Menge verwendet wird, umfaßt äthylenisch ungesättigte Verbindungen, die freie Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen aufweisen. Diese Monomeren ergeben Mischpolymerisate mit seitenständigen funktionellen Gruppen. Diese Mischpolymerisate sind demnach zur Vernetzung über ein bicyclisches Amidacetal in der Lage und ergeben ein gehärtetes Produkt mit der erforderlichen Kohäsionsfestigkeit. Beispiele für diese Art von Monomeren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Crotonsäure, Citraconsäure, die Alkylmonoester von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure. Die Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen tragenden Monomeren werden in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der zur Herstellung des Mischpolymerisates verwendeten Monomeren, eingesetzt.

Die als Vernetzungsmittel verwendeten bicyclischen Amidacetale sind Tetrahydro-oxazolo-oxazol-Derivate der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel. Sie können durch Umsetzung eines Oxazolins mit einem Epoxid oder alternativ durch Umsetzung eines Dialkanolamins mit einem Nitril hergestellt werden. Ein Beispiel für ein nach dem letzteren Verfahren hergestelltes bicyclisches Amidacetal ist Tetrahydro-(7a-methyl)-oxazolo[2,3-b]-oxazol. Ein Beispiel für ein bis-bicyclisches Amidacetal, das aus entsprechenden Oxazolin- und Epoxid-Zwischenstufen hergestellt werden kann, ist 1,4-(2',2")-Bis-[tetrahydro-(7a-methyl)-oxazolo(2,3-b)-oxazol]-butan. Die Menge an bicyclischem Amidacetal als Vernetzungsmittel zur Aushärtung der Mischpolymerisate beträgt etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Mischpolymerisat.

Der Begriff "Alkylrest" bezeichnet für sich allein genommen oder als Teil einer größeren Gruppe Reste mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Der Begriff "Arylrest" oder "Arylenrest" bezeichnet aromatische Reste mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist.

25

Beispiele

Herstellung von Test-Acrylmischpolymerisaten

30 Aus 105,6 Teilen Butylacrylat, 23,8 Teilen Butylmethacrylat und 10 Teilen Methacrylsäure wird eine Monomerlösung hergestellt. Eine Initiatorlösung aus 10,4 Teilen Toluol, 3 Teilen Aceton und 0,41 Teilen tert.-Butylperoctoat wird ähnlich zubereitet.

In einen entsprechend ausgerüsteten Harzreaktor werden 10 Teile Toluol, 9 Teile der Monomerlösung und 1 Teil Initiatorlösung eingebracht. Das Reaktionsgemisch wird unter einer Stickstoffdusche gehalten und unter Rühren auf etwa 115°C erhitzt. Dann wird der Rest der Monomerlösung mit dem Initiatorgemisch vereinigt und kontinuierlich innerhalb von etwa 1 Stunde in den Reaktor eingespeist. Die Reaktionstemperatur wird bei etwa 100 bis 115°C auf Rückflußtemperatur gehalten. Nach vollständiger Monomerenzugabe wird eine Menge von 0,25 Teilen tert.-Butylperoctoat in 3,5 Teilen Toluol zugegeben, um in wesentlichen vollständige Umsetzung der zugeführten Monomeren zu gewährleisten. Die erhaltene hochviskose Polymerisat-Lösung wird hierauf durch Zugabe von etwa 160 Teilen Toluol verdünnt.

40 Das vorstehend erhaltene Polymerisat wird als Test-Polymer A bezeichnet. In ähnlicher Weise werden andere Polymerisate mit abweichender Zusammensetzung hergestellt. Sie sind zusammen mit dem Polymer A in Tabelle I angegeben.

45

Tabelle I

Test-Polymer	Butylacrylat	Butyl-methacrylat	Methacryl-säure	Maleinsäure-anhydrid	Toluol
50 A	75,8	17,1	7,2	0	180
B	79,2	17,8	0	3	165
C	80,8	18,2	0	1	20

55

Aus den Mischpolymerisaten von Tabelle I werden unter Verwendung von zwei repräsentativen bicyclischen Amidacetalen als Vernetzungsmittel Proben von druckempfindlichen Klebstoffen hergestellt. Die Test-Klebstoffe werden auf eine 50 µm dicke Polyesterfolie gegossen, wobei ein fester Harzüberzug mit einer nominalen Dicke von etwa 25 µm erhalten wird. Die beschichteten Folien werden 15 Minuten bei 25°C und dann etwa 4 Minuten im Ofen bei etwa 120°C getrocknet. Dann wird auf die Rückseite der getrockneten Folie ein Silikon-Abzugspapier aufgebracht und die Folie in Streifen von 5 cm Länge geschnitten.

60 Die Haftfähigkeit wird nach dem Abschälfestigkeitstest PSTC-1 geprüft, wobei der einzelne 5 cm Streifen mit einer Standard PSTC-Walze auf Prüfbleche aus Edelstahl aufgebracht wird (ASTM 1000-65). Nach diesem Test wird die Abschälfestigkeit an einer Instron-Prüfmaschine mit einer Ziehrate von 30 cm pro Minute bei einem Winkel von 180° ermittelt.

65 Die Kohäsionsfestigkeit wird nach dem Scherfestigkeitstest PSTC-7 geprüft, wobei ein 1,3 x 1,3 cm großer Ausschnitt der Klebefolie und ein Blech aus Edelstahl unter Ausübung von Druck mit einer PSTC-Walze auf die Folie laminiert werden. Nach einer Quellzeit von 15 Minuten unter Standardbedingungen wird ein 500 g

Gewicht an die Testfolie gehängt und die Zeit bis zu seinem Herabfallen gemessen. Weitere Einzelheiten im Hinblick auf die Zusammensetzung der Testklebstoffe sind zusammen mit den Ergebnissen der vorstehend beschriebenen Testverfahren in Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

5

Testpolymer	Vernetzungsmittel, Gew.-%*)	Foliendicke, μm	PSTC-1 (180°) (OZ/IN)	PSTC-7 (500 g) HRS
A	4(1)	23	33 A/CF	> 40
B	2(2)	25	18 CF	26
C	1(2)	25	19 AF**)	2**) 10
C	1(2)	25	18 AF	47

(1) 1,4-(2',2'')-bis-[Tetrahydro-(7a-methyl)-oxazolo-(2,3-b)-oxazol]-butan. 15

(2) Tetrahydro-(7a-methyl)-oxazolo(2,3-b)oxazol.

Werte der Abschälfestigkeit

AF = Adhäsionsbruch.

CF = Cohäsionsbruch.

*) = Bezogen auf den Feststoffgehalt des Test-Polymers. 20

**) = Testergebnisse mit Polyäthylen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -